

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

G03F 7/004

G03F 7/039

(11) 공개번호 특2000-0047902

(43) 공개일자 2000년07월25일

(21) 출원번호	10-1999-0054793
(22) 출원일자	1999년12월03일
(30) 우선권 주장	2399/98 1998년12월03일 스위스(CH) 0453/99 1999년03월11일 스위스(CH)
(71) 출원인	시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크. 에프. 아. 프라저, 에른스트 알테르 (에. 알테르), 한스 페터 비틀린 (하. 페. 비틀린), 피. 랍 보프, 브이. 스펀글러, 페. 아에글러
(72) 발명자	스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141 켈러만프레드 독일데-79108 프라이부르크켈러슈트라쎄 15 볼프장-피에르 스위스체하-4464 마이스프라흐힐메트벡6 리츨레앙드레 프랑스에프-68720 스페쉬바쉬-르-바뤼드라비에르쥬8 톨롯티귀도 이탈리아21047 사론노 (브이에이) 비아엘. 톨스토이37 쾨크닐스 독일데-79379 뮐하임홀렌마트텐 14 이병호
(74) 대리인	

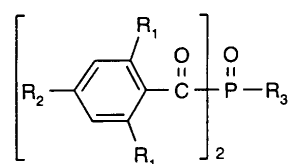
심사청구 : 없음

(54) 공개시제 혼합물

요약

본 발명은 경화된 기판이 단지 낮은 황변도를 갖도록 하는 반응성 광경화제인, 하나 이상의 화학식 1의 화합물과 하나 이상의 화학식 2의 화합물을 포함하는 공개시제 혼합물에 관한 것이다.

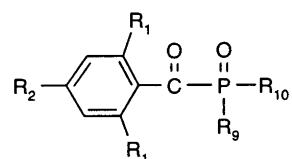
화학식 1



위의 화학식 1에서,

R₁은 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐이고,R₂는 수소, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐이고,R₃은, 예를 들면, C₁-C₂₀ 알킬, 사이클로페닐, 사이클로헥실, 페닐-C₁-C₄ 알킬, 나프틸, 비페닐릴 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이다.

화학식 2



위의 화학식 2에서,

R_1 과 R_2 는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고,

R_9 는, 예를 들면, C_1 - C_{20} 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐- C_1 - C_4 알킬, 나프틸, 비페닐릴 또는 0-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고,

R_{10} 은, 예를 들면, C_1 - C_{20} 알킬, 주쇄에 하나 이상의 0 원자를 갖는 C_2 - C_{20} 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐- C_1 - C_4 알킬, 나프틸, 비페닐릴 또는 0-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이다.

색인어

광개시제, 모노아실포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드, 광중합성 조성물, 경화, 황변

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 모노아실포스핀 옥사이드와 비스아실포스핀 옥사이드와의 광개시제 혼합물, 당해 광개시제 혼합물을 포함하는 조성물 및 이들의 용도에 관한 것이다.

모노아실포스핀 옥사이드와 비스아실포스핀 옥사이드는 공지된 화합물이다. 모노아실포스핀 옥사이드는 광개시제로서 문헌에 기재되어 있다[참조: 미국 특허공보 제4 298 738호, 미국 특허공보 제4 324 744호, 미국 특허공보 제4 292 152호, 미국 특허공보 제4 385 109호 및 미국 특허공보 제4 710 523호]. 비스아실포스핀 옥사이드 화합물은 광개시제로서 문헌에 기재되어 있다[참조: 미국 특허공보 제4 737 593호와 미국 특허공보 제4 792 632호]. 알킬-비스아실포스핀 옥사이드 및 이들 화합물과 α -하이드록시케톤 또는 벤조페논 화합물과의 혼합물이 문헌에 기재되어 있다[참조: 미국 특허공보 제5 399 770호와 미국 특허공보 제5 472 992호]. 추가의 비스아실포스핀 옥사이드가 문헌에 공지되어 있다[참조: 영국 특허공보 제2 292 740호]. 세 가지 혼합물, 즉 모노아실포스핀 옥사이드 또는 비스아실포스핀 옥사이드, α -하이드록시케톤 및 벤조페논의 혼합물이 문헌에 기재되어 있다[참조: 유럽 특허공보 제446 175호].

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

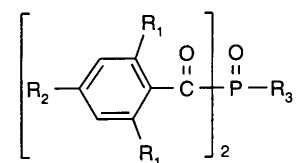
당해 분야에서는 용이하게 혼합할 수 있고 광중합성 조성물을 효과적으로 경화시킬 수 있는, 다시 말하면 트루 경화성(through cure)이 양호하고 과도한 황변 현상을 나타내지 않는 효과적인 광개시제가 요구되고 있다.

발명의 구성 및 작용

놀랍게도, 본원에 이르러 모노아실포스핀 옥사이드와 비스아실포스핀 옥사이드와의 혼합물이 위의 요구조건을 만족시킨다는 사실이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 하나 이상의 화학식 1의 화합물(a)과 하나 이상의 화학식 2의 화합물(b)을 포함하는 광개시제 혼합물에 관한 것이다.

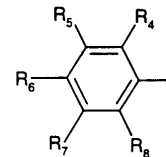
화학식 1



위의 화학식 1에서,

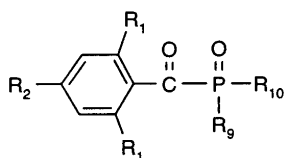
R_1 은 C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 알콕시 또는 할로겐이고,

R_2 는 수소, C_1 - C_4 알킬, C_1 - C_4 알콕시 또는 할로겐이고,



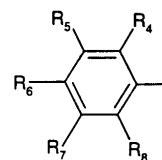
R_3 은 C_1-C_{20} 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐- C_1-C_4 알킬 또는 화학식 1의 그룹 (여기서, R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{20} 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, C_2-C_{12} 알케닐, 주쇄에 하나 이상의 O 원자가 비연속적으로 존재하는 C_2-C_{20} 알킬, 페닐- C_1-C_4 알킬, C_1-C_{20} 알콕시 또는 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬 및/또는 C_1-C_4 알콕시 치환체로 일치한 또는 이치환된 페닐이다)이거나, 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐 또는 C_1-C_4 알킬티오로 치환된, 나프틸, 비페닐릴 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이다.

화학식 2



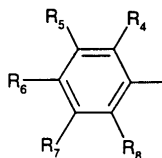
위의 화학식 2에서,

R_1 과 R_2 는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고,



R_9 는 C_1-C_{20} 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐- C_1-C_4 알킬, 화학식 1의 그룹 (여기서, R_4 내지 R_8 은 화학식 1에서 정의한 바와 같다) 또는 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐 또는 C_1-C_4 알킬티오로 치환된, 나프틸, 비페닐릴 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고,

R_{10} 은 C_1-C_{20} 알킬, 주쇄에 하나 이상의 O 원자가 비연속적으로 존재하는 C_2-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 알콕시, 사이



클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐- C_1-C_4 알킬, 화학식 1의 그룹 (여기서, R_4 내지 R_8 은 화학식 1에서 정의한 바와 같다) 또는 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐 또는 C_1-C_4 알킬티오로 치환된, 나프틸, 비페닐릴 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이다.

C_1-C_{20} 알킬은 직쇄형 또는 측쇄형이고, 예를 들면, C_1-C_{18} , C_1-C_{12} , C_1-C_8 , C_1-C_6 또는 C_1-C_4 알킬이다. 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 및 에이코실이다. 예를 들면, R_3 은 C_1-C_{18} 알킬, 특히 C_1-C_8 알킬, 바람직하게는 2,4,4-트리메틸펜트-1-일이다. C_1-C_4 알킬은 상응하는 갯수 이하의 탄소를 갖는 위에서 정의한 바와 같은 화합물이다. R_1 과 R_2 는 바람직하게는 메틸이다.

주쇄에 하나 이상의 O 원자가 비연속적으로 존재하는 C_2-C_{20} 알킬은 주쇄에 O 원자를 예를 들면 1 내지 9개, 예를 들면 1 내지 7개 또는 1개 또는 2개 갖는다. 알킬 라디칼이 주쇄에 하나 이상의 O 원자를 갖는 경우, 각각의 O 원자들 사이에는 하나 이상의 메틸렌 그룹이 존재하며, 예를 들면 $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-(CH_2CH_2O)_y-CH_3$ (여기서, y는 1 내지 9이다), $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 또는 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 와 같은 구조 단위를 형성한다. 또한, R_{10} 은 예를 들면, $-(OCH_2CH_2)_y-OCH_3$ (여기서, y는 1 내지 5, 특히 1, 2 또는 3이다)일 수 있다.

또한, 주쇄에 하나 이상의 O 원자가 비연속적으로 존재하는 C_2-C_{20} 알킬로서의 R_{10} 은 예를 들면 라디칼

$\left[O-C_nH_{2n}\right]_m-O-R_{11}$ (여기서, n은 1 내지 4의 수이고, m은 1 내지 10의 수이다)일 수 있다. 따라서, 그룹 C_nH_{2n} 은 직쇄형 또는 측쇄형 C_1-C_4 알킬이다. R_{11} 은 C_1-C_{20} 알킬 라디칼이다. C_1-C_{20} 알킬과

C_1-C_4 알킬의 예는 위에 기재되어 있다. 라디칼 $\left[O-C_nH_{2n}\right]_m-O-R_{11}$ 예는 $-OCH_2CH_2OCH_3$,

$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_3$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4-\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{OC}_4\text{H}_9$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-\text{OC}_4\text{H}_9$, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4-\text{OC}_4\text{H}_9$ 등이다.

$\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알콕시는 직쇄형 또는 측쇄형 라디칼이고, 예를 들면, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, $\text{C}_1\text{-C}_8$, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시이다. 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, 2급-부틸옥시, 이소부틸옥시, 3급-부틸옥시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 2,4,4-트리메틸펜틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 도데실옥시, 헥사데실옥시, 옥타데실옥시 및 에이코실옥시, 특히 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, 2급-부틸옥시, 이소부틸옥시 및 3급-부틸옥시이고, 바람직하게는 메톡시이다.

$\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시 및 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시 또한 직쇄형 또는 측쇄형이고, 예를 들면, 상응하는 갯수 이하의 탄소를 갖는 위에서 정의한 바와 같은 화합물이다. R_1 과 R_2 는 바람직하게는 메톡시이다.

$\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬티오는 직쇄형 또는 측쇄형이고, 예를 들면, 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, n-부틸티오, 2급-부틸티오, 이소부틸티오 또는 3급-부틸티오, 바람직하게는 메틸티오이다.

$\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알케닐 라디칼은 직쇄형 또는 측쇄형 1가 또는 다가 불포화 라디칼이고, 예를 들면, $\text{C}_2\text{-C}_8$, $\text{C}_2\text{-C}_6$ 또는 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알케닐이다. 예를 들면, 알릴, 메탈릴, 1,1-디메틸알릴, 1-부테닐, 2-부테닐, 1,3-펜타디에닐, 1-헥세닐, 1-옥테닐, 데세닐 및 도데세닐, 특히 알릴이다. $\text{C}_2\text{-C}_8$ 알케닐로서의 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알케닐, 특히 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 알케닐이다.

페닐- $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬은 예를 들면, 페닐- $\text{C}_1\text{-C}_2$ 알킬, 예를 들면, 벤질, 페닐에틸, α -메틸벤질 또는 α, α -디메틸벤질, 특히 벤질이다.

치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 라디칼은 일치환 내지 오치환, 예를 들면, 일치환, 이치환 또는 삼치환, 특히 일치환 또는 이치환된다. $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬티오 및 이들 라디칼의 할로겐 치환체는 앞 또는 이후에 정의된 바와 동일하다. 바람직한 치환체는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 특히 메틸과 에틸, 및 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알콕시, 특히 메톡시이다.

할로겐은 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 특히 염소와 브롬, 바람직하게는 염소이다.

R_9 은 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환, 예를 들면, 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 옥시닐, 디옥시닐 또는 피리딜이다. 앞에서 언급한 헤테로사이클릭 라디칼은 일치환 또는 다치환될 수 있다. 이들의 예는 디메틸피리딜, 디메틸피롤릴 및 메틸푸릴이다.

용어 '및/또는'은 정의된 치환체 중 하나 뿐만 아니라 몇가지 상이한 치환체들이 함께 존재할 수 있음을 의미한다. 즉 상이한 치환체들이 함께 존재할 수 있음을 의미하는 것이다.

용어 '하나 이상'은 '하나 또는 그 이상', 예를 들면, 하나 또는 둘 또는 셋, 바람직하게는 하나 또는 둘을 의미하는 것이다.

화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물의 제조방법은 당해 분야의 숙련가들에게 공지되어 있으며, 문헌에 기재되어 있다[참조: 미국 특허공보 제4 298 738호, 미국 특허공보 제4 324 744호, 미국 특허공보 제4 292 152호, 미국 특허공보 제4 385 109호, 미국 특허공보 제4 710 523호, 미국 특허공보 제4 737 593호, 미국 특허공보 제4 792 632, 미국 특허공보 제5 399 770호, 미국 특허공보 제5 472 992호 및 영국 특허공보 제2 292 740호]. 일부 화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물은 시판중이다.

본 발명에 따르는 공개시제 혼합물은 각각의 성분들을 예를 들면 혼합, 분쇄, 용융 또는 용해시켜 제조하며, 예를 들면, 액상인 성분들은 상호간에 혼합성분들에 대한 용매로서 사용될 수 있다. 그러나, 불활성 용매 중에서 성분들을 함께 혼합할 수도 있다.

용해방법에서, 예를 들면, 두 가지 성분(즉, 하나 이상의 화학식 1의 화합물과 하나 이상의 화학식 2의 화합물)을 용매 또는 용매 혼합물 속에서 임의로 가열하여 용해시킴으로써 당해 혼합물을 제조할 수 있다. 예를 들면, 침전시키거나 용매를 증발시켜 공개시제 혼합물을 분리할 수 있다.

적합한 용매는, 예를 들면, 지방족 탄화수소, 예를 들면, 헥산, 펜탄, 헵탄, 옥탄 및 이들 용매의 이성체 혼합물이다. 그러나, 방향족 탄화수소, 예를 들면, 크실렌 또는 톨루엔 등을 사용할 수도 있다. 극성 용매, 예를 들면, 직쇄형 또는 측쇄형 에테르, 예를 들면, 디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란 또는 디옥산, 또는 기타 극성 용매, 예를 들면, 메틸에틸 케톤을 사용할 수도 있다.

기타 적합한 용매는, 예를 들면, 방향족 함량이 약 3 내지 10%인 특정 비점을 갖는 벤진이다. 이들 용매는, 예를 들면, 위에 기재되어 있는 극성 용매와 혼합할 수 있다. 적합한 용매 혼합물의 추가의 예는 이소옥탄과 에틸 아세테이트와의 혼합물, 물을 함유하는 앞에서 언급한 바와 같은 혼합물, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤과 물의 혼합물이다.

유리하게는 공개시제 혼합물은 통상적인 분리방법, 예를 들면 여과에 의해 용액으로부터 분리한다. 사용된 용매가 고비점 용매인 경우에는, 개시제 혼합물을 여과할 때, 저비점 용매, 예를 들면, 헥산으로 세척하여 화합물을 용이하게 건조시킨다. 유리하게는 공개시제 혼합물은 약간 승온시킨 온도에서 진공 건조시키며, 특히 40 내지 50°C 및 약 50mbar에서 진공 건조시킨다.

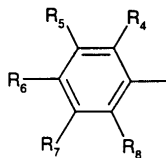
또한, 본 발명에 따르는 공개시제 혼합물은 혼합 성분들을 용융시킨 후, 용융물을 냉각시킴으로써 수득할 수 있다. 이 경우, 예를 들면, 먼저 두 가지 성분의 혼합물을 제조한 후, 용융시키지만, 각각의 성분의

별도로 용융시키고 이들을 용융 상태에서 함께 혼합하거나 또는 하나의 성분을 용융시킨 후에 이 용융물에 다른 성분을 가할 수도 있다. 온도는 당해 성분들의 융점에 따라 다르며, 예를 들면 약 100 내지 200 °C이다.

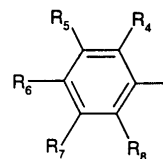
광개시제 혼합물은 화학식 1의 혼합물 2 내지 50%, 예를 들면 5 내지 30%, 특히 5 내지 20% 또는 10 내지 20%와 화학식 2의 혼합물 50 내지 98%, 예를 들면 70 내지 95%, 특히 80 내지 95% 또는 80 내지 90% 함유한다. 추가로 중요한 혼합물은 화학식 2의 화합물을 포함하는 혼합물 중의 화학식 1의 화합물의 함량이 10 내지 40%인 혼합물이다.

광개시제 혼합물의 성분들(화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물)을 또한 경화시킬 기판에 개별적으로 가할 수도 있다.

R_1 이 C_1 - C_4 알킬 또는 C_1 - C_4 알콕시인 화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물로 이루어진 광개시제 혼합물이 바람직하다.

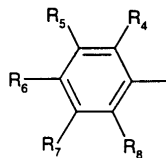


또한, R_3 이 C_1 - C_{20} 알킬 또는 화학식

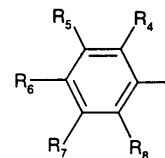


립적으로 수소, C_1 - C_{20} 알콕시 또는 C_1 - C_{20} 알킬이다)인 화학식 1의 화합물과 R_{10} 이 화학식

의 그룹(여기서, R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 위에서 정의한 바와 동일하다), 주쇄에 하나 이상의 0 원자가 비 연속적으로 존재하는 C_2 - C_{12} 알킬이거나 C_1 - C_{20} 알콕시인 화학식 2의 화합물로 이루어진 광개시제 혼합물이 특히 중요하다.

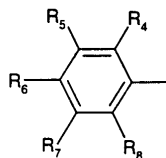


또한, R_3 이 화학식

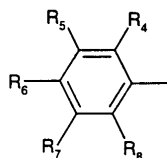


C_1 - C_{20} 알콕시 또는 C_1 - C_{20} 알킬, 특히 수소이다)인 화학식 1의 화합물과 R_{10} 이 화학식

의 그룹(여기서, R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 수소이다) 또는 C_1 - C_4 알콕시인 화학식 2의 화합물로 이루어진 광개시제 혼합물이 특히 중요하다.



또한, R_3 이 화학식



물과 R_{10} 이 화학식

의 그룹(여기서, R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 수소이다), $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-(OCH_2CH_2)_2OCH_3$, $-(OCH_2CH_2)_3OCH_3$ 또는 C_1 - C_4 알콕시인 화학식 2의 화합물로 이루어진 광개시제 혼합물이 특히 중요하다.

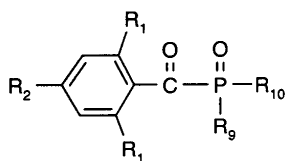
화학식 1의 화합물의 바람직한 예는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-디클로로벤조일)페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-2,4,4-트리메틸페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디클로로벤조일)-2,4,4-트리메틸페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2-메톡시페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-2-메톡시페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2-메톡시페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디클로로벤조일)-2-메톡시페닐-포스핀 옥사이드,

2,4,4-트리메틸펜틸-포스핀 옥사이드 25%와 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 75%와의 혼합물, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥사이드 5%와 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드 95%와의 혼합물, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 10%와 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드 90%와의 혼합물, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 20%와 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드 80%와의 혼합물, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 25%와 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드 75%와의 혼합물, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 5%와 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 95%와의 혼합물, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 10%와 2,4,6-트리메틸 벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 90%와의 혼합물, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 20%와 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 80%와의 혼합물 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 25%와 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 75%와의 혼합물이다.

비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸-포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸-포스핀 옥사이드, 특히 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드를 화학식 2의 액상 화합물에 용해시켜 수득한 광개시제 혼합물이 특히 중요하다. 또한, 예를 들면, 둘 이상의 성분, 특히 세 가지 성분을 혼합물에 사용할 수 있다.

본 발명은 또한 화학식 2의 화합물에 관한 것이다.

화학식 2



위의 화학식 2에 있어서,

R_1 , R_2 및 R_9 는 위에서 정의한 바와 동일하고,

R_{10} 은 그룹 $\left[\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n} \right]_m \text{O}-R_{11}$ (여기서, n 은 1 내지 4의 수이고, m 은 1 내지 10의 수이고, R_{11} 은 C_1 - C_{20} 알킬이다)이다.

바람직하게는 n 은 2, 즉 에틸렌 그룹인 것으로 정의된다. m 은 예를 들면 1 내지 4, 특히 1, 2 또는 3이다. R_1 , R_2 및 R_9 의 바람직한 예는 위에 기재된 바와 동일하다. 상기 화학식 2의 화합물은 앞서 언급한 화학식 2의 화합물의 범위에 포함된다. 따라서, 본 명세서에서 앞서 언급한 화학식 2와 관련하여 기재된 모든 비율, 배합 및 조성은 상기 화학식 2의 화합물에도 동일하게 적용된다.

본 발명에 따라서, 위에 기재된 광개시제 혼합물은 에틸렌성 불포화 화합물 및 이러한 화합물을 포함하는 혼합물을 파장 범위 200 내지 600nm의 광에 노출시켜 광중합시키기 위한 광개시제로서 사용한다. 또한, 본원에서 광개시제 혼합물은 추가의 광개시제 및/또는 기타 첨가제와 혼합하여 사용할 수 있다.

따라서, 또한 본 발명은 하나 이상의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물(A)과 위에 기재된 바와 같은 광개시제 혼합물(B)을 포함하는 광중합성 조성물에 관한 것이며, 당해 광중합성 조성물은 성분(B) 이외에, 광개시제(C) 및/또는 첨가제(D)를 추가로 함유할 수 있다.

에틸렌성 불포화 광중합성 화합물(A)은 하나 이상의 올레핀성 이중결합을 함유할 수 있다. 이들은 저분자량(단량체성) 또는 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중결합을 갖는 단량체의 예는 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트이고, 예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 메타크릴레이트이다. 또한 실리온 아크릴레이트가 중요하다. 추가의 예는 아크롤로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 예를 들면, 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, 알킬- 및 할로-스티렌, N-비닐피롤리돈, 염화비닐 및 염화비닐리덴이다.

수 개의 이중결합을 갖는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 비스페놀-A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐 석시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이드 및 트리소(2-아크로일에틸)이소시아누레이드이다.

고분자량(올리고머성) 다가 불포화 화합물의 예는 아크릴화 에폭시 수지, 아크릴화 또는 비닐 에테르 또는 에폭시 그룹 함유 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르이다. 불포화 올리고머의 추가의 예는, 일반적으로 말레산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조된 분자량 약 500 내지 3,000의 불포화 폴리에스테르 수지이다. 추가로, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머와 말레이트-말단 올리고머를 갖는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리메테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭사이드 주쇄를 사용할 수도 있다. 국제 공개특허공보 제W0 90/01512호에 기재된 바와 같은 비닐 에테르 그룹 함유 올리고머와 중합체의 혼합물이 특히 적합하지만, 비닐 에테르와 말레산으로 관능화된 단량체의 공중합체의 사용도 고려할 만하다. 또한, 이러한 불포화 올리고머는 예비중합체로서 언급할 수 있다.

예를 들면, 에틸렌성 불포화 카복실산과 폴리올 또는 폴리에폭사이드와의 에스테르, 주쇄 또는 측쇄에 에

틸렌성 불포화 그룹을 갖는 중합체, 예를 들면, 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 측쇄에 (메트)아크릴 그룹을 갖는 중합체 및 공중합체, 및 이들 중합체 하나 이상과의 혼합물이 특히 적합하다.

불포화 카복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산 및 불포화지방산, 예를 들면, 리놀렌산 또는 올레산이다. 아크릴산과 메타크릴산이 바람직하다.

적합한 폴리올은 방향족 폴리올, 특히 지방족 폴리올 및 지환족 폴리올이다. 방향족 폴리올의 예는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시디페닐, 2,2-디(4-하이드록시페닐)프로판, 및 노볼락과 레졸이다. 폴리에폭사이드의 예는 상기 폴리올, 특히 방향족 폴리올과 에피클로로하이드린을 기본으로 하는 것들이다. 또한, 주쇄 또는 측쇄에 하이드록실 그룹을 함유하는 중합체와 공중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알콜과 이의 공중합체 또는 폴리메타크릴산 하이드록시알킬 에스테르 또는 이의 공중합체가 폴리올로서 적합하다. 추가의 적합한 폴리올은 하이드록실 말단 그룹을 갖는 올리고에스테르이다.

지방족 폴리올과 지환족 폴리올의 예는, 탄수소가 바람직하게는 2 내지 12인 알킬렌디올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1,500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -하이드록시-에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨을 포함한다.

폴리올은 하나의 카복실산 또는 상이한 불포화 카복실산들로 부분적으로 또는 완전히 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르의 유리 하이드록실 그룹이 다른 카복실산에 의해 개질, 예를 들면, 에테르화 또는 에스테르화될 수 있다.

에스테르의 예는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리에타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리에타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메틸아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-개질된 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디- 및 트리-아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 비스아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1,500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이다.

또한, 성분(A)로서는 동일하거나 상이한 불포화 카복실산의 아마이드 및 아마노 그룹 수가 바람직하게는 2 내지 6, 특히 2 내지 4인 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민이 적합하다. 이러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로판렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노-사이클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디- β -아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민 및 디(β -아미노에톡시)- 및 디(β -아미노프로폭시)-에탄이다. 추가의 적합한 폴리아민은 측쇄에 아미노 그룹을 추가로 갖는 중합체 또는 공중합체 및 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아마이드의 예는 메틸렌 비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민 트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, β -메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 n -(β -하이드록시에톡시)에틸-아크릴아미드이다.

적합한 불포화 폴리에스테르와 폴리아미드는 예를 들면 말레산과 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산은 다른 디카복실산으로 부분적으로 대체될 수 있다. 이들은 에틸렌성 불포화 공단량체, 예를 들면, 스티렌과 함께 사용할 수 있다. 또한, 폴리에스테르와 폴리아미드는 디카복실산과 에틸렌성 불포화 디올 또는 디아민, 특히, 예를 들면 탄소수 6 내지 20의 장쇄를 갖는 것들로부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예는 포화 디이소시아네이트와 불포화 디올 또는 불포화 디이소시아네이트와 포화 디올로 이루어진 것이다.

폴리부타디엔과 폴리이소프렌 및 이들의 공중합체는 공지되어 있다. 적합한 공단량체는, 예를 들면, 올레핀, 예를 들면, 에틸렌, 프로펜, 부텐 및 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크롤로니트릴, 스티렌 및 염화비닐을 포함한다. 측쇄에 (메트)아크릴레이트 그룹을 갖는 중합체도 또한 공지되어 있다. 예를 들면, 노볼락계 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물, (메트)아크릴산으로 에스테르화시킨 비닐 알콜 또는 이의 하이드록시알킬 유도체의 단독 중합체 또는 공중합체, 및 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화시킨 (메트)아크릴레이트의 단독 중합체 또는 공중합체이다.

광중합성 화합물은 단독으로 또는 목적하는 혼합물로서 사용할 수 있다. 바람직하게는 폴리올 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용한다. 아크릴레이트만으로 이루어진 조성물이 특히 중요하다.

또한, 본 발명에 따르는 조성물에 결합제를 가할 수 있으며, 이는 광중합성 화합물이 액상 또는 점성 물질인 경우에 특히 유리하다. 결합제의 양은, 총 고형분을 기준으로 하여, 예를 들면 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 40 내지 90중량%일 수 있다. 결합제는 사용 분야와 이에 요구되는 특성, 예를 들면, 수성 및 유기 용매 시스템에서의 전개성, 기판에 대한 접착성 및 산소에 대한 민감성에 따라 선택한다.

적합한 결합제는, 예를 들면, 분자량이 약 5,000 내지 2,000,000, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000인

중합체이다. 예를 들면, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 단독 중합체 및 공중합체, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산, 폴리(메타크릴산 알킬 에스테르), 폴리(아크릴산 알킬 에스테르) 공중합체; 셀룰로즈 에스테르 및 에테르, 예를 들면, 셀룰로즈 아세테이트, 셀룰로즈 아세테이트 부티레이트, 메틸 셀룰로즈, 에틸셀룰로즈; 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 환형 천연 고무 (caoutchouc), 폴리에테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라하이드로푸란; 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 염화비닐/염화비닐리덴 공중합체, 염화비닐리덴과 아크릴로니트릴, 메틸 메타크릴레이트 및 비닐 아세테이트와의 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 코폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)와 같은 중합체, 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사메틸렌 글리콜 석시네이트)이다.

또한, 불포화 화합물을 비광중합성 필름 형성 성분과 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 이들은 물리적으로 건조시킬 수 있는 중합체, 예를 들면, 니트로셀룰로즈 또는 셀룰로즈 아세테이트 부티레이트 또는 이를 유기 용매에 용해시킨 용액일 수 있지만, 또한 화학적 경화성 또는 열경화성 수지, 예를 들면, 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 또는 멜라민 수지일 수 있다. 열경화성 수지를 함께 사용하는 것은 제1 단계에서 광중합되고 제2 단계에서 후 열처리에 의해 가교결합되는 이른바 하이브리드 시스템(hybrid system)에 사용하는데 있어서 중요하다.

또한, 광중합성 혼합물은 광개시제 이외에 각종 첨가제(D)를 함유할 수 있다. 이들의 예는 중합이 미리 일어나는 것을 방지하기 위한 열 억제제, 예를 들면, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 유도체, p-메톡시페놀, β-나프톨 또는 입체 장애된 페놀, 예를 들면, 2,6-디(3급-부틸)-p-크레졸이다. 어두운 곳에서의 저장 안정성을 증가시키기 위해, 예를 들면, 구리 화합물, 예를 들면, 구리 나프테네이트, 구리 스테아레이트 또는 구리 옥도에이트, 인 화합물, 예를 들면, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸 포스파이트, 트리페닐 포스파이트 또는 트리벤질 포스파이트, 4급 암모늄 화합물, 예를 들면, 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드, 또는 하이드록실아민 유도체, 예를 들면, N-디에틸하이드록실아민을 사용할 수 있다. 중합시키는 동안 대기 산소를 제거하기 위해, 중합체에 불용성이며 중합 초기에 표면으로 이동하여 공기의 유입을 방지하는 투명 표면 층을 형성하는 파라핀 또는 이와 유사한 왁스상 물질을 가할 수 있다. 마찬가지로, 산소 불투과성 층을 도포할 수 있다. 광 안정화제로서, UV 흡수제, 예를 들면, 하이드록시페닐벤조트리아졸, 하이드록시페닐벤조페논, 옥살산 아마이드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 유형의 UV 흡수제를 가할 수 있다. 이러한 화합물은 입체 장애된 아민(HALS)의 존재 또는 부재하에 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용할 수 있다.

이러한 UV 흡수제와 광 안정화제의 예는 아래와 같다.

1. 2-(2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸

예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조-트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥틸옥시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아밀-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α, α-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)-페닐)-5-클로로벤조트리아졸의 혼합물, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)-카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)-페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)-카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸 및 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)-페닐)-벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일-페놀], 2-[3'-3급-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]-벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르 교환 반응 생성물 및 $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ (여기서, R은 3'-3급-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일-페닐이다).

2. 2-하이드록시벤조페논

예를 들면, 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 또는 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

3. 치환되지 않거나 치환된 벤조산의 에스테르

예를 들면, 4-3급-부틸-페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일레조르시놀, 비스(4-3급-부틸벤조일)-레조르시놀, 벤조일레조르시놀, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2,4-디-3급-부틸페닐 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 헥사데실 에스테르, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-벤조산 옥타데실 에스테르 및 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤조산 2-메틸-4,6-디-3급-부틸페닐 에스테르.

4. 아크릴레이트

예를 들면, α-시아노-β, β-디페닐아크릴산 에틸 에스테르 또는 이소옥틸 에스테르, α-메톡시-카보닐신남산 메틸 에스테르, α-시아노-β-메틸-p-메톡시신남산 메틸 에스테르 또는 부틸 에스테르, α-메톡시카보닐-p-메톡시신남산 메틸 에스테르 및 N-(β-메톡시-카보닐-β-시아노비닐)-2-메틸-인돌린.

5. 입체 장애된 아민

예를 들면, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딜)석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)세바케이트, n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록벤질-말론산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜) 에스테르, 1-하이드록시메틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산과의 축합 생성물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌-디아민과 4-3급-옥탈아미노-2,6-디클로로-1,3,5-s-트리아진과의 축합 생성물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라오에이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라진), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질)-말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)석시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과의 축합 생성물, 2-클로로-4,6-디(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과의 축합 생성물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-피롤리딘-2,5-디온 및 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온.

6. 옥살산 디아미드

예를 들면, 4,4'-디옥탈옥시-옥사닐리드, 2,2'-디에톡시-옥사닐리드, 2,2'-디옥탈옥시-5,5'-디-3급-부틸 옥사닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-3급-부틸 옥사닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥살아미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸 옥사닐리드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에틸 옥사닐리드와 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부틸 옥사닐리드와의 혼합물, o-메톡시-이치환된 옥사닐리드와 p-메톡시-이치환된 옥사닐리드와의 혼합물 및 o-메톡시-이치환된 옥사닐리드와 p-메톡시-이치환된 옥사닐리드와의 혼합물.

7. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진

예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥탈옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥탈옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시-페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥탈옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시-프로필옥시)-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥탈옥시-프로필옥시)-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 및 2-[4-도데실옥시/트리데실옥시-(2-하이드록시프로필)옥시-2-하이드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

8. 포스파이트 및 포스포나이트

예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴-펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스-이소데실옥시-펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-3급-부틸페닐)-펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥탈옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12-메틸-디벤조[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트 및 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트.

따라서, 본 발명은 또한 하이드록시페닐-s-트리아진, 하이드록시페닐-벤조트리아졸 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 기본으로 하는 입체 장애된 아민 및/또는 안료, 특히 백색 안료로 이루어진 부류로부터 선택된 UV 흡수제를 성분(D)로서 포함하는 광중합성 조성물에 관한 것이다.

비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜탈-포스핀 옥사이드 또는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4,4-트리메틸펜탈-포스핀 옥사이드, 특히 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드와 화학식 2의 화합물, 특히 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드 또는 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드를 포함하는 공개시제 혼합물을 성분(B)로서 포함하는 조성물이 바람직하다. 이러한 조성물은 성분(A)으로서 특히 아크릴레이트, 바람직하게는 순수한 아크릴레이트 시스템을 함유한다.

광중합을 촉진시키기 위해, 아민, 예를 들면, 트리에탄올아민, N-메틸-디에탄올아민, p-디메틸아미노벤조산 에틸 에스테르 또는 미쉴러 케톤(Michler's ketone)을 가할 수 있다. 이러한 아민의 작용은 벤조페논 유형의 방향족 케톤을 가하여 증진시킬 수 있다. 산소 포획제로서 사용하기에 적합한 아민은, 예를 들면, 문헌에 기재된 바와 같은 치환된 N,N-디알킬아닐린이다[참조: 유럽 특허공보 제339 841호]. 추가의 촉진제, 공개시제 및 자동 산화제는 문헌에 기재된 바와 같은 티올, 티오에테르, 디설파이드 및 포스

핀이다[참조: 유럽 특허공보 제438 123호, 영국 특허공보 제2 180 358호].

또한, 분광 감도를 이동시키거나 확장시키는 감광제를 가하여 광중합을 촉진시킬 수도 있다. 이들은 특히 방향족 카르보닐 화합물, 예를 들면, 벤조페논, 티오크산톤, 안트라퀴논 및 3-아실코우마린 유도체, 3-(아로일메틸렌)-티아졸린 및, 에오신, 로다민 및 에리트로신 염료를 포함한다.

또한, 특히 안료 조성물(예: 이산화티탄을 안료로서 사용하는 조성물)의 경우, 경화 공정은 가열 조건하에 유리 라디칼을 형성하는 성분, 예를 들면, 아조 화합물, 예를 들면, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 트리아젠, 디아조설파이드, 펜타아자디엔 또는 퍼옥시 화합물, 예를 들면, 과산화수소 또는 퍼옥시카보네이트, 예를 들면, 3급-부틸 하이드로퍼옥사이드[참조: 유럽 특허공보 제245 639호]를 가하여 촉진시킬 수 있다.

또한, 본 발명에 따르는 조성물은 광 환원성 염료, 예를 들면, 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌, 포르피린 또는 아크리딘 염료 및/또는 방사선 분해성(radiation-cleavable) 트리할로메틸 화합물을 포함할 수 있다. 유사한 물질이 문헌에 기재되어 있다[참조: 유럽 특허공보 제445 624호].

추가적 통상적인 첨가제는 목적하는 용도에 따라 형광 표백제, 충전제, 안료, 착색제, 습윤제 또는 점도 조절제이다.

또한, 당해 조성물은 착색제 및/또는 백색 또는 유색 안료를 함유할 수 있다. 목적하는 용도에 따라, 무기 안료와 유기 안료 둘 다를 사용할 수 있으며, 백색 안료, 예를 들면 특히 루틸형 이산화티탄이 특히 바람직하다. 이러한 첨가제는 당해 분야의 숙련가들에게 공지되어 있으며, 몇가지 예를 들면, 이산화티탄 안료, 예를 들면, 루틸형 또는 애너타이즈(anatase)형 이산화티탄 안료, 카본 블랙, 산화아연, 예를 들면, 징크 화이트(zinc white), 철 산화물, 예를 들면, 아이언 옥사이드 옐로우(iron oxide yellow), 아이언 옥사이드 레드, 크롬 옐로우, 크롬 그린, 니켈 티탄 옐로우, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 비스무스 바나데이트, 카드뮴 옐로우 및 카드뮴 레드이다. 유기 안료의 예는 모노- 또는 비스-아조 안료와 이의 금속 착물, 프탈로시아닌 안료, 폴리사이클릭 안료, 예를 들면, 퍼일렌, 안트라퀴논, 티오인디고, 퀴나크리논 또는 트리페닐메탄 안료 및 디케토-피롤로피롤, 이소인돌리논, 예를 들면, 테트라클로로이소인돌리논, 이소인돌린, 디옥사진, 벤즈이미다졸론 및 퀴노프탈론 안료이다. 안료는 단독으로 또는 혼합물 상태로 조성물에 사용할 수 있다. 목적하는 용도에 따라, 안료는 당해 분야에서 통상적으로 사용하는 양으로 조성물에 가할 수 있으며, 예를 들면, 총 질량을 기준으로 하여, 1 내지 60중량% 또는 10 내지 30중량%의 양으로 가한다.

또한, 당해 조성물은 예를 들면 매우 광범위한 각종 부류의 착색제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 아조 염료, 메틴 염료, 안트라퀴논 염료 및 금속 착물 염료이다. 또한, 이들은 당해 분야에서 통상적으로 사용하는 당해 분야의 숙련가들에게 공지되어 있는 농도로 사용하며, 예를 들면, 총 질량을 기준으로 하여, 0.1 내지 20%, 특히 1 내지 5%이다.

예를 들면 미국 특허공보 제5 013 768호에 기재되어 있는 바와 같이, 유리 미세 비드 또는 미분 유리 섬유를 가하는 것은 두꺼운 안료처리된 피복물 경화에 적합하다.

또한, 본 발명은 물에 용해시키거나 물에 유화시킨 하나 이상의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물을 성분(A)로서 포함하는 조성물에 관한 것이다.

이러한 수성 방사선 경화성 예비 중합체 분산액은 다양한 종류로 시판중이며 물과 이에 분산시킨 하나 이상의 예비 중합체로 이루어진 분산액으로서 이해되어야 한다. 이러한 시스템 중의 물의 농도는 예를 들면 5 내지 80중량%, 특히 30 내지 60중량%이다. 방사선 경화성 예비 중합체 또는 이의 혼합물은 예를 들면 20 내지 95중량%, 특히 40 내지 70중량%의 농도로 존재한다. 당해 조성물에서, 위에 언급된 물과 예비 중합체의 농도의 합은 각각의 경우에 100이며, 여기에 목적하는 용도에 따라 다양한 양으로 보조제와 첨가제가 추가로 첨가한다.

물에 분산시키거나, 대부분의 경우, 물에 용해시킨 방사선 경화성 필름 형성 예비 중합체는 유리 라디칼에 의해 개시될 수 있는 일관능성 또는 다관능성 에틸렌성 불포화 예비 중합체이며, 이러한 예비 중합체는 수성 예비 중합체 분산액용으로 그 자체로 공지되어 있으며 예비 중합체 100g당 중합성 이중결합 0.01 내지 1.0mol을 함유하고 평균 분자량이 예를 들면 400 이상, 특히 500 내지 10,000이다. 그러나, 목적하는 용도에 따라 분자량이 더 큰 예비 중합체도 적합할 수 있다.

예를 들면, 유럽 특허공보 제12 339호에 기재된 바와 같은, 산가가 최대 10인 중합성 C-C 이중결합 함유 폴리에스테르, 중합성 C-C 이중결합 함유 폴리에테르, 분자당 둘 이상의 에폭시 그룹을 함유하는 폴리에폭사이드와 하나 이상의 α, β -에틸렌성 불포화 카복실산과의, 하이드록실 그룹 함유 반응 생성물, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 및 α, β -에틸렌성 불포화 아크릴 라디칼을 함유하는 아크릴 공중합체를 사용한다. 또한, 이들 예비 중합체의 혼합물을 사용할 수 있다. 평균 분자량이 600 이상이고 카복실 그룹 함량이 0.2 내지 15%이고 예비 중합체 100g당 중합성 C-C 이중결합 함량이 0.01 내지 0.8mol인 중합성 예비 중합체의 티오에테르 부가물인 유럽 특허공보 제33 896호에 기재된 바와 같은 중합성 예비 중합체도 적합하다. 특정 (메트)아크릴산 알킬 에스테르의 중합 생성물을 기본으로 하는 기타 적합한 수성 분산액이 유럽 특허공보 제41 125호에 기재되어 있으며, 우레탄 아크릴레이트의 적합한 수분산성 방사선 경화성 예비 중합체가 독일 특허공보 제2 936 039호에 기재되어 있다.

방사선 경화성 수성 예비 중합체 분산액은, 추가적 첨가제로서, 분산제, 유화제, 산화방지제, 광 안정화제, 착색제, 안료, 충전제, 예를 들면, 활석, 석고, 규산, 루틸, 카본 블랙, 산화아연, 철 산화물, 반응 촉진제, 유동제, 윤활제, 습윤제, 증점제, 광택 감소제(dulling agent), 소포제 및 표면 피복 기술에서 통상적인 기타 보조제를 포함할 수 있다. 적합한 분산제는 극성 그룹을 갖는 수용성 고분자량 유기 화합물, 예를 들면, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 피롤리돈 및 셀룰로스 에테르를 포함한다. 유화제로서는 비이온성 유화제와, 경우에 따라, 이온성 유화제를 사용할 수 있다.

광중합성 조성물은, 당해 광중합성 조성물을 기준으로 하여, 광개시제 혼합물(B)을 유리하게는 0.05 내지 15중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량% 함유한다. 언급한 함량은 조성물 내에 존재하는 모든 광개시제

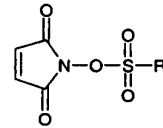
의 총 함량을 나타내는 것이다. 따라서, 추가의 광개시제(C)가 조성물 내에 존재하는 경우, 추가의 광개시제(C)도 위에 언급된 함량에 포함된다.

추가의 첨가제(D)는 당해 분야에서 통상적인 양으로 사용한다. 이는 해당 용도에 의해 결정되며, 당해 분야의 숙련가들에게 잘 알려져 있다.

특정 경우, 본 발명에 따르는 광개시제 혼합물 이외에, 추가의 개시제(C), 예를 들면, 벤조페논, 벤조페논 유도체, 아세토페논, 아세토페논 유도체, 예를 들면, α -하이드록시사이클로알킬페닐 케톤, 페닐 글리옥살레이트, 디알콕시아세토페논, α -하이드록시아세토페논 또는 α -아미노아세토페논, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈, 캄포르퀴논, 추가의 모노- 또는 비스-아실포스핀 옥사이드 또는 설파이드 또는 트리아실포스핀 옥사이드, 티타노센 또는 페로센을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 특히 적합한 광개시제의 예는, 1-(4-도데실벤조일)-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-(4-이소프로필벤조일)-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-벤조일-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-벤조일]-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 1-[4-(아크릴로일옥시에톡시)-벤조일]-1-하이드록시-1-메틸-에탄, 디페닐-케톤, 페닐-1-하이드록시-사이클로헥실 케톤, (4-모르폴리노벤조일)-1-벤질-1-디메틸-아미노-프로판, 1-(3,4-디메톡시페닐)-2-벤질-2-디메틸아미노-부탄-1-온, (4-메틸-티오벤조일)-1-메틸-1-모르폴리노-에탄, 벤질 디메틸 케탈, 비스(사이클로펜타디에닐)-비스(2,6-디플루오로-3-피릴-페닐)티탄, 사이클로펜타디에닐아렌-철(II) 착물 염, 예를 들면, (η^6 -이소프로필벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐)철(II) 핵스플루오로포스페이트이다. 또한, 적합한 추가의 광개시제가 문헌에 기재되어 있다[참조: 미국 특허공보 제4 950 581호, 제20칼럼 제35행 내지 제21칼럼 제35행].

또한, 트리아진 화합물, 예를 들면, 유럽 특허공보 제137 452호, 독일 특허공보 제2 718 254호 및 독일 특허공보 제2 243 621호에 기재된 바와 같은 트리아진도 적합하다. 추가의 적합한 트리아진은 미국 특허공보 제4 950 581호의 제14칼럼 제60행 내지 제18칼럼 제44행에 기재되어 있다. 트리할로메틸트리아진, 예를 들면, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-스티릴-페닐)-s-트리아진이 매우 중요하다.

본 발명에 따르는 광개시제 혼합물을 하이브리드 시스템에 사용하는 경우, 본 발명에 따르는 유리 라디칼 경화제 이외에, 양이온성 광개시제, 예를 들면, 과산화물 화합물, 예를 들면, 벤조일 퍼옥사이드(추가적합한 과산화물은 미국 특허공보 제4 950 581호 제19칼럼 제17행 내지 제25행에 기재되어 있다), 방향족 설포늄, 포스포늄 또는 요오도늄 염[참조: 미국 특허공보 제4 950 581호, 제18칼럼 제60행 내지 제19칼럼 제10행] 또는 사이클로펜타디에닐아렌-철(II) 착물 염, 예를 들면, (η^6 -이소프로필벤젠)(η^5 -사이클로펜타디에닐)철(II) 핵스플루오로포스페이트, 옥실설포네이트[참조: 유럽 특허공보 제780 729호 또는 유럽



특허공보 제571 330호] 또는 디설포늄 또는 이미도설포네이트, 예를 들면, 이 사용된다.

특히 중요한 것은, 추가의 광개시제(C)로서, 티타노센, 페로센, 벤조페논 및 이의 유도체, 벤조인 알킬 에테르, 벤질 케탈, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 디알콕시아세토페논, α -하이드록시아세토페논 또는 α -아미노아세토페논, α -하이드록시사이클로알킬-페닐 케톤, 페닐 글리옥살산 에스테르 또는 이의 유도체, 크산톤, 티오크산톤, 안트라퀴논을 포함하는 조성물이다.

광중합성 조성물은 다양한 목적을 위해, 예를 들면 스크린 인쇄, 오프셋(offset) 인쇄 및 플렉소 인쇄용 잉크, 투명 락카, 예를 들면 목재 또는 금속용 백색 표면 피복 조성물, 특히 제지, 목재, 금속 또는 플라스틱용 피복 재료, 구조물 및 도로 표시용, 사진 제판 공정용, 홀로그래프 기록재용, 화상 기록 공정용 또는 유기 용매를 사용하거나 수성 알칼리성 매질을 사용하여 현상시킬 수 있는 인쇄판 제조용, 스크린 인쇄를 위한 마스크 제조용 일광 경화성 페인트, 치아 충전용 배합물, 접착제, 감압성(感壓性) 접착제, 적층 수지, 에칭용 내식막 또는 영구적 내식막 및 벌크 경화(투명 금형 속에서의 UV 경화)에 의한 3차원 제품 제조시 또는 예를 들면 미국 특허공보 제4 575 330호에 기재된 바와 같은 입체 평판 인쇄공정에 따라 복합 재료(예: 유리 섬유와 기타 보조제를 포함할 수 있는 스티렌 폴리에스테르)와 기타 두껍게 적층되는 조성물의 제조시, 전기 부품의 피복 또는 밀봉시의 전자 회로용 납땜 마스크 또는 광섬유 피복물로서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 광개시제 혼합물은 에멀전 중합용 개시제, 액정 단량체 또는 올리고머의 배향 상태를 고정시키기 위한 중합단계의 개시제 또는 유기 물질에 염료를 결합시키기 위한 개시제로서 사용할 수 있다.

표면 피복물에 있어서, 단일 불포화 단량체를 또한 포함하는 다중 불포화 단량체와 특히 표면 피복 필름 특성을 결정하는 예비 중합체와의 혼합물을 종종 사용하므로, 당해 분야의 숙련가들은 예비 중합체를 변화시켜 경화 필름의 특성을 변화시킨다. 다중 불포화 단량체는 표면 피복 필름을 불용성화시키는 가교결합제로서 작용한다. 단일 불포화 단량체는 반응성 희석제로서 작용하여 용매를 사용할 필요없이 점도를 감소시킬 수 있다.

일반적으로 불포화 폴리에스테르 수지는 단일 불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 함께 2성분 시스템에 사용된다. 감광성 내식막의 경우, 특정 1성분 시스템, 예를 들면 폴리말레인이미드, 폴리칼콘 또는 폴리이미드를 종종 사용한다[참조: 독일 특허공보 제2 308 830호].

또한, 본 발명에 따르는 광개시제 혼합물과 광중합성 조성물은, 예를 들면, 유기 용매 및/또는 물 속에 존재하거나 용매를 포함하지 않는 상태로 존재하는 표면 피복물에 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 따르는 광개시제 혼합물은 방사선 경화성 분말 피복 조성물용 광개시제 시스템으로서 사용할 수 있다. 이러한 분말 피복 조성물은 반응성 이중결합을 함유하는 고체 수지와 단량체, 예를 들면, 말레에이트, 비닐 에테르, 아크릴레이트, 아크릴아미드 및 이들의 혼합물을 기본으로 한다. 유리 라디칼에 의해 경화되는 UV 경화성 분말 피복 조성물은, 문헌에 기재된 바와 같이, 불포화 폴리에스테르 수지와 고체 아크릴아미드(예: 메틸아크릴아미도글리콜레이트 메틸 에스테르) 및 본 발명에 따르는 유리 라디칼 광개시제 혼합물을 혼합하여 제형화할 수 있다[참조: the presentation 'Radiation Curing of Powder

Coating', Conference Proceedings, Radtech Europe 1993, M. Wittig and Th. Gohmann]. 이와 유사하게, 유리 라디칼에 의해 경화되는 UV 경화성 분말 피복 조성물은 불포화 폴리에스테르 수지와 고체 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 비닐 에테르 및 본 발명에 따르는 광개시제 혼합물을 혼합하여 제형화할 수 있다. 또한 당해 분말 피복 조성물은 예를 들면 독일 특허공보 제4 228 514호와 유럽 특허공보 제636 669호에 기재된 바와 같이, 결합제를 포함할 수 있다. 또한, UV 경화성 분말 피복 조성물은 백색 안료 또는 유색 안료를 포함할 수 있다. 예를 들면, 특히 루틸/이산화티탄을 50중량% 이하의 농도로 사용하여 은폐 효과(hiding power)가 양호한 경화성 분말 피복 조성물을 수득할 수 있다. 일반적으로, 당해 방법은 분말을 정전기적 또는 마찰전기적(tribostatical)으로 기판, 예를 들면, 금속 또는 목재에 분무한 후, 분말을 가열하여 용융시키고 매끄러운 필름을 형성시킨 다음, 예를 들면, 중압(medium-pressure) 수은 램프, 금속 할로겐화물 램프 또는 크세논 램프를 사용하여 자외선 및/또는 가시광선을 방사시켜 피복물을 경화시킨다. 방사선 경화성 분말 피복 조성물이 상응하는 열경화성 조성물에 비해 특히 유리한 점은 분말 입자가 용융 후의 유동 시간을 목적하는 대로 연장시켜 매끄러운 고광택 피막을 형성시킬 수 있다는 것이다. 열경화성 시스템과는 달리, 방사선 경화성 분말 피복 조성물은 유효 기간을 단축시키는 바람직하지 않은 효과없이 비교적 낮은 온도에서 용융되도록 제형화할 수 있다. 이러한 이유 때문에, 방사선 경화성 분말 피복 조성물은 열민감성 기판, 예를 들면, 목재 또는 플라스틱용 피복물로서도 적합하다.

또한, 분말 피복 조성물은 본 발명에 따르는 광개시제 혼합물 이외에, UV 흡수제를 포함할 수 있다. 적합한 예는 위의 1 내지 8에 기재되어 있다.

예를 들면, 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은 모든 종류의 기판, 예를 들면, 목재, 직물, 제지, 세라믹, 유리, 플라스틱, 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 및 셀룰로즈 아세테이트, 특히 필름 형태의 것들 및 금속, 예를 들면, Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co 및 GaAs, Si 또는 SiO₂에 사용하는 피복 재료로서 적합하며, 여기에 보호층을 도포하거나 화상 노출에 의해 화상을 형성시킨다.

기판은 액체 조성물, 용액 또는 현탁액을 도포하여 피복시킬 수 있다. 용매와 이의 농도의 선택은 주로 조성물의 특성과 피복방법에 의해 결정된다. 용매는 불활성이어야 한다. 즉, 성분들과 화학 반응을 일으키지 않고 피복 공정 후 건조시킬 때 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매는, 예를 들면, 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, N-메틸피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트를 포함한다.

용액은 공지된 피복방법, 예를 들면, 스프인 피복, 침지, 나이프 피복, 커튼식 유입(curtain pouring), 브러쉬 도포 또는 분무, 특히 정전기적 분무 및 리버스-롤 피복(reverse-roll coating)에 의해 기판에 균일하게 도포할 수 있다. 또한, 감광성 층을 임시의 유연성 지지체에 도포한 후, 당해 감광성 층을 최종 기판, 예를 들면, 구리 도금 회로판에 적층시켜 전사하여 최종 기판을 피복시킬 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물은 바람직하게는 피복물, 특히 표면 피복물, 예를 들면, 백색 표면 피복물에 사용한다. 따라서, 또한 본 발명은 하나 이상의 에틸렌성 광중합성 화합물, 특히 아크릴레이트(A), 위에 기재된 바와 같은 광개시제 혼합물(B), 임의로, 추가의 광개시제(C), 백색 안료, 특히 이산화티탄(D) 및 임의로, 추가의 첨가제를 포함하는 백색 표면 피복 조성물에 관한 것이다.

도포량(층 두께)과 기판(층 지지체)의 특성은 목적하는 용도 분야에 따라 달라진다. 층 두께 범위는 일반적으로 약 0.01 μ m 내지 10mm 이상이다.

또한, 본 발명에 따르는 감광성 조성물은, 예를 들면, 매우 높은 감광도를 갖고 수성 알칼리성 매질 속에서 팽윤되지 않은 상태로 현상될 수 있는 네가티브 내식막으로서 사용한다. 이들은 전자제품용, 인쇄판용, 예를 들면, 오프셋 인쇄판 또는 스크린 인쇄 블럭 제조용, 금형 에칭용 또는 집적 회로 제조시의 미세 내식막용 내식막[아연도금 내식막(galvanoresist), 에칭 내식막, 납땜 내식막]으로서 적합하다. 사용 가능한 층 지지체와 피복 기판의 가공 조건은 이에 상응하게 다양하다.

사진 정보 기록의 경우, 예를 들면, 폴리에스테르 호일, 셀룰로즈 아세테이트 또는 플라스틱으로 피복시킨 제지를 사용하며, 오프셋 인쇄 블럭의 경우, 특수 처리한 알루미늄을, 인쇄 회로를 제조하는 경우, 구리 도금 적층물을, 집적 회로를 제조하는 경우, 실리콘 웨이퍼를 사용한다. 사진 재료 및 오프셋 인쇄 블럭용 층 두께는 일반적으로 0.5 μ m 내지 10mm이고, 인쇄 회로용 층 두께는 0.4 μ m 내지 약 2mm이다.

기판을 피복시킨 후, 일반적으로 용매를 건조시켜 제거하여 지지체에 감광성 내식막 층을 형성시킨다.

용어 '화상' 노출은 소정 패턴(예: 투명성)을 갖는 광 마스크를 사용하는 노출과 예를 들면 컴퓨터 제어 하에 피복 기판 표면에 걸쳐 이동하는 레이저 빔을 사용하는 노출(이러한 방식에 있어서 화상을 형성시키고 컴퓨터로 제어되는 전자 빔으로 조사한다) 둘 다를 포함한다.

당해 재료의 화상 노출 후 및 현상 전에, 비교적 짧은 시간 동안 열처리하는 것이 유리할 수 있다. 열처리 동안, 노출 영역만이 열경화된다. 사용하는 온도는 일반적으로 50 내지 150 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 80 내지 130 $^{\circ}$ C이며, 열처리 시간은 일반적으로 0.25 내지 10분이다.

또한, 광경화성 조성물은, 예를 들면 독일 특허공보 제4 013 358호에 기재된 바와 같이, 인쇄 블럭 또는 감광성 내식막 제조방법에서 사용할 수 있다. 이 방법에서는, 화상 노출 전후 및 화상 노출과 동시에, 당해 조성물을 마스크를 사용하지 않고 파장 400nm 이상의 가시광선에 잠시 노출시킨다.

노출 및 임의의 열처리 후, 본래 공지된 방법으로 현상액을 사용하여 감광성 피복물의 비노출 영역을 제거한다.

앞에서 언급한 바와 같이, 본 발명에 따르는 조성물은 수성 알칼리성 매질 중에서 현상시킬 수 있다. 적합한 수성 알칼리성 매질은 특히 테트라알킬암모늄 하이드록사이드 수용액 또는 알칼리 금속의 규산염, 인산염, 수산화물 및 탄산염의 수용액이다. 목적하는 경우, 비교적 소량의 습윤제 및/또는 유기 용매를 위의 용액에 가할 수 있다. 현상액에 소량으로 가할 수 있는 전형적인 유기 용매는 예를 들면, 사이클로

헥사논, 2-에톡시에탄올, 톨루엔, 아세톤 및 이들 용매의 혼합물이다.

인쇄 잉크의 경우, 결합제의 건조 시간은 그래픽 제품의 생산 속도에 있어서 결정적인 요소이고 또 다른 부분의 요소이므로, 광경화는 매우 중요하다. UV 경화성 잉크는 특히 스크린 프린팅에 있어서 중요하다.

또한, 본 발명에 따르는 조성물은 특히 인쇄 잉크용으로 사용된다. 따라서, 본 발명은 본 발명에 따르는 위에 기재된 바와 같은 조성물 또는 위에 기재된 바와 같은 광개시제 혼합물을 포함하는 인쇄 잉크에 관한 것이다. 아크릴레이트계 인쇄 잉크가 바람직하다.

또한, 앞에서 언급한 바와 같이, 본 발명에 따르는 혼합물은 인쇄판을 제조하는 데 매우 적합하다. 이러한 용도를 위해, 예를 들면, 가용성 선형 폴리아미드 또는 스티렌/부타디엔 또는 스티렌/이소프렌 천연 고무, 카복실 그룹을 갖는 폴리아크릴레이트 또는 폴리메틸-메타크릴레이트, 폴리비닐 알콜 또는 중합성 단량체, 예를 들면, 아크릴 아미드, 메타크릴 아미드, 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르를 포함하는 우레탄 아크릴레이트 및 본 발명에 따르는 광개시제 혼합물을 사용한다. 이들(습윤 또는 건조) 시스템으로부터 제조된 필름 또는 판을 원래의 네가티브(또는 포지티브) 영역을 통해 노출시킨 후, 비경화 부분을 적합한 용매로 용출시킨다.

광경화의 또 다른 사용 분야는 플라스틱 피복물, 예를 들면 PVC계 바닥재 또는 벽 장식재의 광경화 분야 뿐만 아니라, 예를 들면, 시트와 튜브, 캔 또는 병 마개에 표면 처리제를 도포할 때와 같은 금속 피복 분야이다.

제지 피복물의 광경화의 예는 라벨, 기록 슬리브 또는 책 표지에 대한 무색 표면 처리제의 도포를 포함한다.

또한, 복합 재료로 제조된 금형의 경화에 있어서의 본 발명에 따르는 광개시제 혼합물의 용도도 중요하다. 복합 재료는 광경화 조성물로 함침시킨 자체 지지 매트릭스 물질, 예를 들면, 유리 섬유 직물 또는 예를 들면 식물 섬유[참조: K.-P. Mieck, T. Reussmann in *Kunststoffe* 85(1995), 366-370]로 이루어진다. 본 발명에 따르는 혼합물을 사용하여 제조한 복합 재료로 제조된 금형은 기계적 안정성과 내성이 매우 높다. 또한, 본 발명에 따르는 광개시제 혼합물은 성형 재료, 함침 재료 및 피복 재료에 광경화제로서 사용할 수도 있다[참조: 유럽 특허공보 제7086호]. 이러한 재료는, 예를 들면, 경화 활성과 내황변성(resistance to yellowing)의 견지에서 매우 요구되는 박층 수지와 섬유 강화 성형 재료, 예를 들면, 평면 또는 종방향 또는 횡방향으로 꼰 진 경량 판이다. 이러한 성형 재료의 제조방법, 예를 들면, 수동 레이-업(layer-up) 공정, 섬유-분무, 스피닝 또는 권취 공정은 문헌에 기재되어 있다[참조: P. H. Selden, 'Glasfaserverstärkte Kunststoffe', page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967]. 예를 들면, 본 발명에 따라 제조할 수 있는 제품은 선박, 유리 섬유 강화 플라스틱으로 양면이 피복된 마분지 또는 합판, 파이프, 컨테이너 등이다. 성형, 함침 및 피복 재료의 추가의 예는 유리 섬유 함유 성형 재료(GRP)용 UP 수지 박층, 예를 들면, 골판 및 제지 적층물이다. 제지 적층물은 우레아 또는 멜라민 수지를 기본으로 할 수 있다. 박층은 적층물 제조 전에 지지체(예: 호일) 상에 생성시킨다. 또한, 본 발명에 따르는 광경화성 조성물은 캐스팅 수지용 또는 예를 들면, 전자 부품 등 제품의 포팅(potting)용으로 사용할 수 있다. 경화시키기 위해, UV 경화에서 통상적인 중압 수는 램프를

사용하지만, 강도가 보다 약한 램프, 예를 들면, TL 40W/03 또는 TL 40W/05 유형의 램프도 특히 중요하다. 이러한 램프의 강도는 태양광선의 강도와 거의 동일하다. 직사광선도 경화시키는 데 사용할 수 있다. 또 다른 이점은 복합 재료를 부분적으로 경화된 가소성 상태에서 광원으로부터 제거하고 성형한 후에 완전히 경화시킬 수 있다는 것이다.

또한, 화상 공정과 정보 캐리어의 광학적 제조를 위한 광경화성 조성물의 용도 중요하다. 이러한 용도를 위해, 이미 앞에서 언급한 바와 같이, 지지체에 도포된(습윤 또는 건조) 층을 광 마스크를 사용하여 UV 선 또는 가시광선에 노출시키고 당해 층의 비노출 영역을 용매(=현상액)로 처리하여 제거한다. 또한, 전착공정에서 광경화성 층을 금속에 도포할 수 있다. 노출 영역은 가교결합된 중합체이므로 불용성이고 지지체에 남아 있다. 적합하게 착색시킨 경우, 가시적인 화상이 형성된다. 기판이 금속 피복층인 경우, 노출 및 현상 후에, 금속을 비노출 영역에서 에칭하여 제거하거나 아연 도금에 의해 강화시킨다. 이렇게 하여, 인쇄 전자 회로와 감광성 내식막을 제조할 수 있다.

본 발명에 따르는 조성물의 광강도는 일반적으로 UV 영역(약 200nm) 내지 약 600nm의 범위이므로, 매우 광범위하다. 적합한 방사선은 예를 들면 태양광선 또는 인공 광원으로부터의 광이다. 따라서, 다수의 매우 다양한 종류의 광원을 사용할 수 있다. 점 광원과 연속 라디에이터[램프 카펫(lamp carpet)] 둘 다 적합하다. 예를 들면, 탄소 아크 램프(carbon arc lamp), 크세논 아크 램프, 경우에 따라, 금속 할로겐 화물로 도핑된 중압, 고압 및 저압 수은 아크 라디에이터(금속 할로겐화물 램프), 전자파 여기된 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 초화학선(superactinic) 형광 튜브, 형광등, 아르곤 백열등, 전자 플래쉬 램프, 포토그래프 투광 램프(photographic floodlight lamp), 싱크로트론 또는 레이저 플라즈마에 의해 생성된 전자 빔 및 X선이다. 램프와 노출시킬 본 발명에 따르는 기판 사이의 거리는 목적하는 용도 및 램프의 종류와 강도에 따라 변화시킬 수 있으며, 예를 들면, 2 내지 150cm이다. 248nm에서 노출시키는 경우에는 레이저 광원, 예를 들면, 크립톤(Krypton)-F 레이저와 같은 엑시머 레이저가 특히 적합하다. 또한, 가시 범위의 레이저도 사용할 수 있다.

또한, 본 발명은 표면 피복물, 인쇄 잉크, 인쇄판, 치과용 배합물, 유리 섬유 함유 성형 재료(GRP), 캐스팅 조성물, 내식막 재료 또는 화상 기록 재료, 특히 홀로그래프 기록용 화상 기록 재료의 제조시의 위에 기재된 조성물의 용도, 및 표면 피복물, 인쇄 잉크, 인쇄판, 치과용 배합물, 유리 섬유 함유 성형 재료(GRP), 캐스팅 조성물, 내식막 재료 또는 화상 기록 재료, 특히 홀로그래프 기록용 화상 기록 재료를 제조하는 방법에 있어서, 위에 기재된 조성물을 기판 재료에 도포하거나 기체에 혼합하고 파장 범위 200 내지 600nm의 광을 조사하는 방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 위에 기재된 조성물로 하나 이상의 표면을 피복시킨 피복 기판 및 릴리프 화상의 사진 제조방법에 있어서, 피복 기판을 화상 노출시킨 후, 비노출 영역을 용매를 사용하여 제거하는 방법에 관한 것이다.

이 방법에서, 화상 노출은 마스크를 사용하거나 (마스크를 사용하지 않고) 제어되는 레이저를 사용하여 위에 기재된 바와 같이 수행할 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 화합물을 광중합시키는 방법에 있어서, 위에 기재된 바와 같은 조성물에 파장 범위 200 내지 600nm의 광을 조사하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 광개시제 혼합물은 경화시킬 기판에 대한 용해도가 양호하다. 본 발명에 따르는 광개시제 혼합물을 사용하여 경화시키는 경우, 경화 및 경화된 기판의 황변 현상 사이의 최적의 밸런스를 수득할 수 있다. 이와 같이 당해 광개시제 혼합물은 반응성이며 경화시에 황색도 지수를 감소시킬 수 있다.

또한, 아래의 실시예로 본 발명을 설명한다. 달리 지정하지 않는 한, 본 명세서의 나머지 부분과 특허청구범위에 기재된 부와 백분율은 중량을 기준으로 한다.

실시예 1

2,4,6-트리메틸벤조일-(2-메톡시에틸-페닐)-인산 에스테르 옥사이드의 제조

질소하에 2,4,6-트리메틸벤조일 클로라이드 20.0g(0.109mol)을 톨루엔 100mL에 넣고 80℃로 가열한다. 수득된 용액에 비스(2-메톡시에틸)-페닐-인산 에스테르 28.3g(0.109mol)을 80℃에서 30분에 걸쳐서 적가한다. 80℃에서 2시간 동안 교반한 후, 황색 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 회전 증발기를 사용하여 용매를 제거한다. 석광 컬럼 크로마토그래피(용출액: 헥산/에틸 아세테이트 3:1)를 사용하여 잔사를 정제한다. 표제 화합물 28.9g(이론치의 76.6%)을 투명 황색 오일 형태로 수득한다. ³¹P-NMR 스펙트럼의 시그널은 18.92ppm에서 나타난다.

원자 분석:

이론치: C 65.32%, H 7.50%,

실측치: C 65.61%, H 7.18%.

실시예 2와 3

적합한 출발 물질을 사용하여 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시예 2의 화합물과 실시예 3의 화합물을 제조한다. 이들 화합물의 구조와 물리적 데이터는 표 1에 나타내었다. 이들 화합물은 둘 다 투명한 황색 오일이다.

[표 1]

실시예	R	³¹ P-NMR 시그널	원소 분석 [%]	
			이론치/실측치	
			H	C
2	-[O-(CH ₂) ₂] ₂ -O-CH ₃	18.91 ppm	8.01 / 7.24	66.83 / 64.36
3	-[O-(CH ₂) ₂] ₃ -O-CH ₃	18.78 ppm	7.83 / 7.61	63.14 / 63.39

실시예 4

비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드의 제조

아르곤 대기를 사용하여 수분을 제거한 상태에서, 리튬 7g(1.0mol, 25% 과량)을 실온에서 테트라하이드로푸란(THF) 400mL에 현탁시키고 나프탈렌 1.0g(0.008mol)을 가한다. 혼합물을 10분 동안 실온에서 교반하여 암갈색 내지 흑색의 현탁액을 수득한다. 20 내지 25℃(간혹 방욕으로 냉각시킴)에서 격렬하게 교반하면서 테트라하이드로푸란 80mL 속의 p,p-디클로로페닐포스핀 36.50g(98%, 0.20mol)의 용액을 1시간에 걸쳐서 적가한다. 수분을 제거하고 아르곤 보호 기체하에 흑색 용액을 프리트(G2 다공성)를 통해 실펜화 플라스크 속으로 여과시킨다. 실온에서, 교반 및 방욕으로 냉각시키면서, 테트라하이드로푸란 250mL 속의 2,4,6-트리메틸벤조일 클로라이드 80.4g(0.44mol, 10% 과량)의 용액을 1.5시간에 걸쳐서 적가한 후, 혼합물을 실온에서 15분 동안 교반한다. 유기 상을 회전 증발기를 사용하여 완전히 농축시키고(수득된 포스핀은 ³¹P-NMR 스펙트럼에서 53.78ppm의 이동을 나타낸다), 잔사를 톨루엔 200mL에 용해시킨 후, 40℃로 가열한다. 격렬히 교반하고 간혹 방욕으로 냉각시키면서, 30% 과산화수소 23g(0.20mol)을 30분에 걸쳐서 적가한 후, 실온으로 냉각시키면서 교반한다. 이 용액에 물 40mL를 가하고 상을 분리한 후, 유기 상을 매회 10% 탄산수소나트륨 용액 30mL로 2회 세척한 다음, 매회 물 30mL로 2회 세척한다. 황산마그네슘 상에서 건조시킨 후, 여과하고 용매를 완전히 증발시켜 황색 오일 85g을 수득하고, 이것을 약 0.1mbar에서

1시간 동안 건조시켜 고체로서 수득한다. 당해 조 생성물을, 승온시킨 석유 에테르/에틸 아세테이트 (9:1) 150ml 속의 슬러리로 만들고 여과시킨 후, 석유 에테르(40/60) 30ml로 세척하여 정제한다. 표제 화합물 71.5g(수율 85.40%)을 융점(m.p.)이 131 내지 132℃이고 ^{31}P -NMR 스펙트럼에서 7.43ppm의 이동을 나타내는 황색 고체 형태로 수득한다. 모액으로부터 용매를 완전히 농축시켜 황색 오일 14g을 추가로 수득하고, 이를 섬광 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 4.3g을 추가로 수득한다. 따라서, 총 수득량은 76.0g(수율 90.8%)이다.

실시에 5

백색 표면 피복 조성물의 제조 및 경화

폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머 [$^{\text{RTM}}$ 에베크릴(EBECRYL) 830, UCB, 벨기에] 67.5부,

헥산디올 디아크릴레이트 5.0부,

트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 2.5부 및

루틸 이산화티탄 [$^{\text{RTM}}$ R-TC2, 티옥사이드(Tioxide), 프랑스] 25.0부를 함께 혼합하여 UV 경화성 백색 표면 피복물을 제조한다.

시험할 광개시제 혼합물을 각각 2%의 농도로 위의 조성물에 혼합시킨다.

아래의 광개시제 혼합물을 사용한다.

P1: 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 90%, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 10%,

P2: 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 80%, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 20%,

P3: 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 70%, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 30%.

광개시제 혼합물은 비스아실포스핀 옥사이드 성분을 모노아실포스핀 옥사이드 성분 속으로 교반시켜 제조한다.

백색 하도제로 피복시킨 마분지판에 표면 피복물을 100 μm 흠이 있는 나이프를 사용하여 도포하고 건조시킨 후, 경화시킨다. 경화는, 각각의 경우, 두 개의 80W/cm 중압 수은 램프(AETEK 장치) 하에 6m/분의 속도로 이동하는 컨베이어 벨트 상에서 샘플을 운반하여 수행한다. 이어서, 궤니히 진자 경도(DIN 53157)를 초 단위로 측정한다. 진자 경도는 조성물의 경화도에 대한 척도이다. 진자 경도가 클수록, 경화 결과가 효율적이다.

결과는 표 2에 나타내었다.

[표 2]

광개시제	진자 경도 (초)
P1	136
P2	149
P3	159

실시에 6

백색 표면 피복 조성물의 제조 및 경화

광개시제 혼합물을 3%의 농도로 혼합시키는 것을 제외하고 실시예 5에 기재된 바와 동일하게 조성물을 제조한다. 아래의 광개시제 혼합물을 사용한다.

P4: 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 15%, 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 7% 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판온 78%.

조성물을 실시예 5에서 기재된 바와 동일하게 도포하고 경화시키지만, 컨베이어 벨트 속도는 3m/분이다. 광개시제 혼합물 4의 경우, 궤니히 진자 경도는 175초이다.

실시에 7

수성 백색 표면 피복 조성물의 제조 및 경화

중화시킨, 단량체와 용매를 함유하지 않는 아크릴- 및 우레탄-개질된 폴리에테르 [$^{\text{RTM}}$ 비아크틴(Viaktin) VTE 6155w/50WA, 비아노바 레진즈(Vianova Resins)에서 시판, 오스트리아] 55.8%,

물 10.2%,

루틸 이산화티탄 [^{RTM} 크로노스(Kronos) 2310, 크로노스에서 시판, 독일] 27.9%,

점도 조절제 [^{RTM} 바이크(Byk) 307, 바이크 케미(Byk Chemie)에서 시판] 0.4%,

점도 조절제 [^{RTM} 바이크 348, 바이크 케미에서 시판] 0.4% 및

광개시제 2.0%를 함께 혼합하여 UV 경화성 수성 백색 표면 피복물을 제조한다.

아래의 광개시제 혼합물을 사용한다.

P5: 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 20%, 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 20% 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판온 60%,

P6: 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 10%, 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 30% 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판온 60%,

P7: 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 10%, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀 옥사이드 30% 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판온 60%,

P8: 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 10%, 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 30% 및 메틸벤조일 포르메이트 60%,

P9: 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐-포스핀 옥사이드 10%, 2,4,6-트리메틸벤조일-에톡시-페닐-포스핀 옥사이드 30% 및 2,4,6-트리메틸벤조페논 80부와 4-메틸벤조페논 20부의 혼합물 60%.

백색 하도제로 피복시킨 마분지판에 표면 피복물을 100 μ m 흠이 있는 나이프를 사용하여 도포하고 60℃에서 10분 동안 건조시킨 후, 경화시킨다. 경화는, 각각의 경우, 두 개의 80W/cm 중압 수은 램프(AETEK 장치) 하에 10m/분의 속도로 이동하는 컨베이어 벨트 상에서 샘플을 운반하여 수행한다. 경화 후, 코니히진자 경도(DIN 53157)를 초 단위로 측정한다. 결과는 표 3에 나타내었다.

[표 3]

광개시제	진자 경도 (초)
P5	138
P6	118
P7	122
P8	123
P9	116

발명의 효과

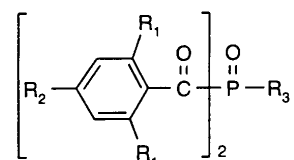
본 발명에 따라, 용이하게 혼합할 수 있고 광중합성 조성물을 효과적으로 경화시킬 수 있는, 다시 말하면 경화성이 양호하고 과도한 황변 현상을 나타내지 않는 효과적인 광개시제 혼합물을 수득할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 화학식 1의 화합물(a)과 하나 이상의 화학식 2의 화합물(b)을 포함하는 광개시제 혼합물.

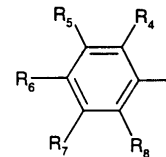
화학식 1



위의 화학식 1에서,

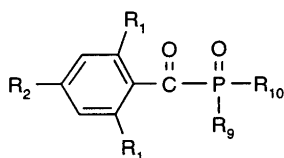
R₁은 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐이고,

R₂는 수소, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐이고,



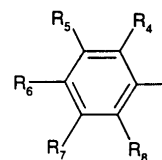
R_3 은 C_1-C_{20} 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐- C_1-C_4 알킬 또는 화학식 1의 그룹 (여기서, R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{20} 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, C_2-C_{12} 알케닐, 주쇄에 하나 이상의 원자가 비연속적으로 존재하는 C_2-C_{20} 알킬, 페닐- C_1-C_4 알킬, C_1-C_{20} 알콕시 또는 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬 및/또는 C_1-C_4 알콕시 치환체로 일치한 또는 일치한 페닐 이다)이거나, 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐 또는 C_1-C_4 알킬티오로 치환된, 나프틸, 비페닐릴 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이다.

화학식 2



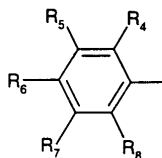
위의 화학식 2에서,

R_1 과 R_2 는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고,



R_9 는 C_1-C_{20} 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐- C_1-C_4 알킬, 화학식 1의 그룹 (여기서, R_4 내지 R_8 은 화학식 1에서 정의한 바와 같다) 또는 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐 또는 C_1-C_4 알킬티오로 치환된, 나프틸, 비페닐릴 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고,

R_{10} 은 C_1-C_{20} 알킬, 주쇄에 하나 이상의 O 원자가 비연속적으로 존재하는 C_2-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 알콕시, 사이



클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐- C_1-C_4 알킬, 화학식 1의 그룹 (여기서, R_4 내지 R_8 은 화학식 1에서 정의한 바와 같다) 또는 치환되지 않거나 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐 또는 C_1-C_4 알킬티오로 치환된, 나프틸, 비페닐릴 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이다.

청구항 2

하나 이상의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물(A)과 제1항에 따르는 광개시제 혼합물(B)을 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 성분(B) 이외에 개시제(C), 첨가제(D), 또는 이들 둘다를 추가로 포함하는 광중합성 조성물.

청구항 4

제3항에 따르는 광중합성 조성물에 파장 범위 200 내지 600nm의 광을 조사하여 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 화합물을 광중합시키는 방법.

청구항 5

하나 이상의 에틸렌성 불포화 광중합성 화합물, 특히 아크릴레이트(A),

제1항에 따르는 광개시제 혼합물(B),

임의로, 추가의 광개시제(C),

백색 안료(D) 및

임의로, 추가의 첨가제를 포함하는 백색 표면 피복 조성물.

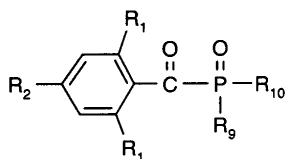
청구항 6

제4항에 있어서, 제2항에 따르는 광중합성 조성물을 기판 재료에 도포하거나 기체에 혼합하고 파장 범위 200 내지 600nm의 광을 조사하여, 표면 피복물, 인쇄 잉크, 인쇄판, 치과용 배합물, 유리 섬유 함유 성형 재료(GRP), 캐스팅 조성물, 내식막 재료 또는 화상 기록 재료 또는 홀로그래프 기록용 화상 기록 재료를 제조하는 방법.

청구항 7

화학식 2의 화합물.

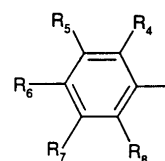
화학식 2



위의 화학식 2에 있어서,

R₁은 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐이고,

R₂는 수소, C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시 또는 할로겐이고,



R₉는 C₁-C₂₀ 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐-C₁-C₄ 알킬, 화학식 1의 그룹(여기서, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₂₀ 알킬, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, C₂-C₁₂ 알케닐, 주쇄에 하나 이상의 원자가 비연속적으로 존재하는 C₂-C₂₀ 알킬, 페닐-C₁-C₄ 알킬, C₁-C₂₀ 알콕시 또는 치환되지 않거나 C₁-C₄ 알킬 및/또는 C₁-C₄ 알콕시 치환체로 일치환 또는 이치환된 페닐이다) 또는 치환되지 않거나 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₄ 알콕시, 할로겐 또는 C₁-C₄ 알킬티오로 치환된, 나프틸, 비페닐릴 또는 O-, S- 또는 N-함유 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환이고,

R₁₀은 그룹 $\left[\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n} \right]_m \text{O}-\text{R}_{11}$ (여기서, n은 1 내지 4의 수이고, m은 1 내지 10의 수이고, R₁₁은 C₁-C₂₀ 알킬이다)이다.